

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP363221121A
PAT-NO: JP363221121A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63221121 A
TITLE: EPOXY RESIN

PUBN-DATE: September 14, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MURAI, TAKAAKI
SAKAI, KATSUHISA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAICEL CHEM IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62053670

APPL-DATE: March 9, 1987

INT-CL_(IPC): C08G059/02; C08G059/34

US-CL-CURRENT: 528/393

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the resin excellent in heat, water and weathering resistances, low in water absorptivity and useful as an LSI sealing material, having two specified partial structures.

CONSTITUTION: A mixture is obtained by mixing 1~100% 4-vinylcyclohexene-1-oxide (a) with 99~0% another compound (b) having one epoxy compound. This mixture in an amount of 2~100mol. is reacted with 1mol. of an active hydrogen compound (c) such as an alcohol, a phenol, a carboxylic acid, an amine or a thiol at -20~200°C in the presence of a catalyst to obtain a polyether compound (A) having a basic structure of formula I. Component A is epoxidized with an oxidizing agent (B) such as a per acid (e.g., peracetic acid) or a hydroperoxide (e.g., hydrogen peroxide) to obtain the title resin

containing partial structures of formulas I and II at a
formula III to formula
IV ratio of 1.0~4.0 (in terms of a ratio of the
functional groups).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-221121

⑤ Int. Cl.⁴C 08 G 59/02
59/34

識別記号

NGY
NHU

庁内整理番号

6609-4J
6609-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 エポキシ樹脂

⑯ 特 願 昭62-53670

⑰ 出 願 昭62(1987)3月9日

⑱ 発 明 者 村 井 孝 明 広島県大竹市玖波4丁目13-5

⑲ 発 明 者 酒 井 勝 寿 広島県大竹市玖波6丁目8-5

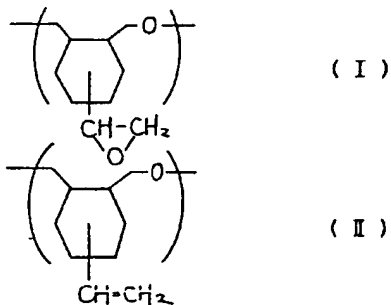
⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

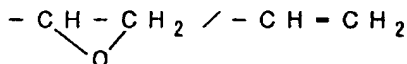
1. 発明の名称

エポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

一分子中に(I)および(II)で表わされる部
分構造を有するエポキシ樹脂

において、官能基の数の比

が平均1.0~4.0であることを特徴とするエ
ポキシ樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれ、かつ分子内の官能基を一定の比率で含有させることにより吸水性を改良したエポキシ樹脂に関するものである。

(従来技術)

一般的に最も広く使用されているエポキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるエビービス型エポキシ樹脂である。

この樹脂は、液体から固体までの幅広い製品が得られ、常温でポリアミンを用いて硬化できるほど反応性が高い。

しかし、その硬化物は耐水性にすぐれ、強じんであるにもかかわらず、耐候性、電気的性質、が悪いこと、熱変形温度が低いという欠点がある。

IC、LSIまたは超LSIなどの封止用樹脂としては、ノボラックフェノールやノボラッククレゾール型のエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に含まれる塩素が電子部品の電気特性を悪

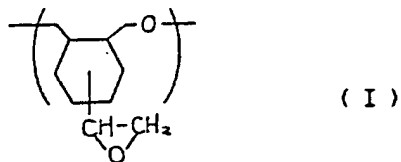
化させることなどが問題となっている。

一方、脂環式エポキシ樹脂は、塩素を含まず、電気特性、耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂である。

しかし、現在、製造されている脂環式エポキシ樹脂は、反応性が低いため、硬化方法も限られている。

(発明が解決しようとする問題点)

特開昭-60-161973で提案されたエポキシ樹脂は、耐水性、耐熱性、耐候性にすぐれ、一分子中に



の骨格を1つ以上含み、かつ従来の脂環式エポキシ樹脂に比べ、高い反応性を有し、酸無水物、フェノールアミン硬化が可能である。

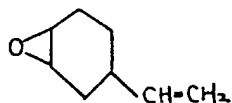
しかし、このエポキシ樹脂は硬化物の吸水率が比較的高いため、半導体封止材などの電気分野用

が平均1.0~4.0であることを特徴とするエポキシ樹脂」である。

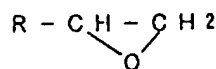
次に本発明について詳述する。

本発明の(I)および(II)の部分構造を一定の比率で有するエポキシ樹脂は、(II)で表わされる基本構造を有するポリエーテル化合物のビニル基を一部エポキシ化したものである。

(II)で表わされる基本構造を有するポリエーテル化合物は活性水を有する化合物と4-ビニルシクロヘキセン1-オキシド



および他のエポキシ基を1個有する化合物



を触媒存在下に反応させることにより得ることができる。

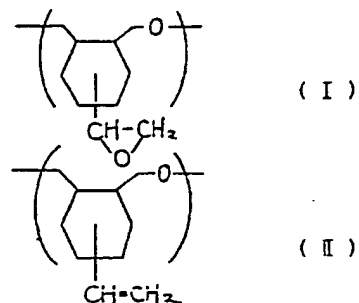
としては、十分なものではなかった。

そこで本発明者らは、オキシシクロヘキサン骨格を有するエポキシ樹脂の分子中にビニルシクロヘキサン骨格を導入することにより吸水率が改良されることを見出し本発明に到達した。

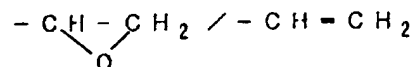
(発明の構成)

即ち本発明は

「一分子中に(I)および(II)で表わされる部分構造



を有するエポキシ樹脂において官能基の数の比



この反応において、活性水を有する化合物と4-ビニルシクロヘキセン1-オキシドおよびエポキシ基を1個有する化合物との反応比率を変えることにより分子量を種々調節することができる。

また、活性水を有する化合物1分子当たり4-ビニルシクロヘキセン1-オキシドおよびエポキシ基を1個有する化合物を合せて2~100個の割合で反応させるのが望ましい。

その和が100以上では融点の高い固体となり、実際上は使用できるものとはならない。

4-ビニルシクロヘキセン1-オキシドとエポキシ基を1個有する化合物は4-ビニルシクロヘキセン1-オキシドを1~100%、エポキシ基を1個有する化合物を99~0%の割合で反応させる。

4-ビニルシクロヘキセン1-オキシドが1%以下ではシクロヘキサン骨格の特徴が出ない。

活性水を有する化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

反応時に用いられる触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基、テトラブチルアンモニウムプロマイドなどの4級アンモニウム塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に対して0.01～10%、好ましくは0.1～5%の範囲で使用することができる。

反応温度は-20～200℃好ましくは0～120℃である。反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

このようにして得たビニル基側鎖を有するポリエーテル化合物を過酸類およびハイドロパーオキ

サイド類のような酸化剤でエポキシ化することにより本発明のエポキシ樹脂を得ることができる。

過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキシド類としては、過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシド等を用いることができる。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

たとえば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキシドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素とあるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキシドと使用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に依りて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸については0～70℃が好ましい。

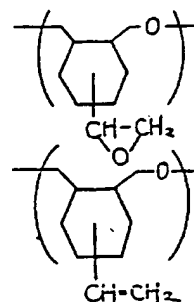
0℃以下では反応が遅く、70℃では過酢酸の分解がおきる。

又、ハイドロパーオキシドの1例であるターシャリブチルハイドロパーオキシド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20℃～150℃が好ましい。

溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができる。

過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物などを溶媒として用いることができる。

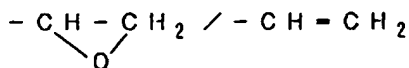
下式



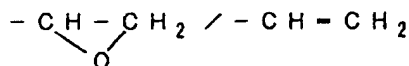
(I)

(II)

で表わされる官能基の数の比



が平均1.0～4.0になるようにビニル基の内50～80%をエポキシ化する。



の比が1.0未満では硬化物の架橋密度が低く、4.0を超えると吸水率が高くなる。

このエポキシ化合物は、不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比を調節することにより合成する。

過酢酸の場合、仕込みモル比を0.5~0.8にするのが好ましい。

目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

(発明の効果)

このようにして得られた本発明のエポキシ化合物とフェノールノボラック樹脂やその他の硬化剤との硬化物は耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれ、かつ吸水性が低いため優れたLSI封止材料として用いることができる。

又コイルの含浸などのエポキシドの従来の用途の代替としても重合度などを自由に調節することにより性能を適合させることができる長所を有している。

更にLEDや半導体の封止材料、塗料などの幅広い用途に適用できる。

以下に実施例をあげてさらに本発明を詳しく説明する。

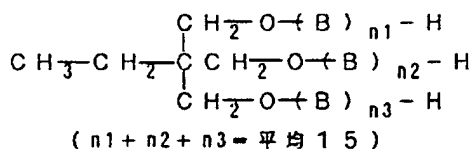
合成例1

トリメチロールプロパン134g(1モル)、

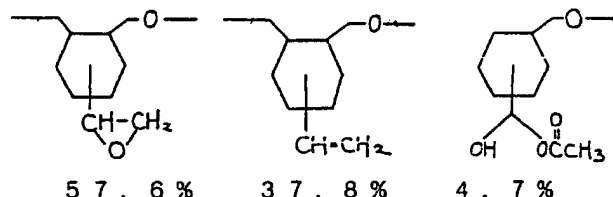
て50℃で4時間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに50℃で2時間熟成した。

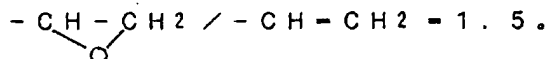
酢酸、酢酸エチル、および過酢酸を除去後、再び酢酸エチルに溶解し、蒸留水で洗浄した後、酢酸エチル層を濃縮し、次の構造を有する化合物を得た。



ただしBは次式で表わされる。

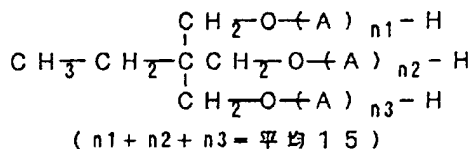


化学分析よりオキシラン酸素濃度6.20%、ヨウ素価72.1、ケン化価20.0であった。

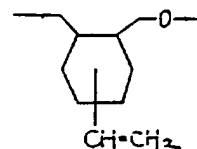


4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド1860g(15モル)を混合し、BF₃-エーテラートの10%酢酸エチル溶液400gを50℃で4時間かけて滴下した。

得られた反応粗液に酢酸エチルを加えて水洗し、次に酢酸エチル層を濃縮して下式の構造を有する不飽和化合物1990gを得た。



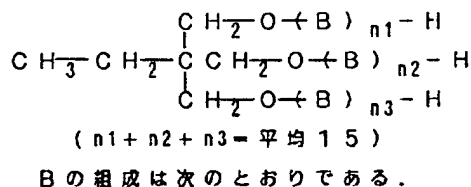
ただしAは次式で表わされる。



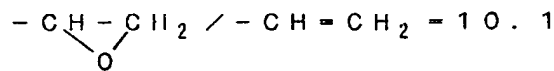
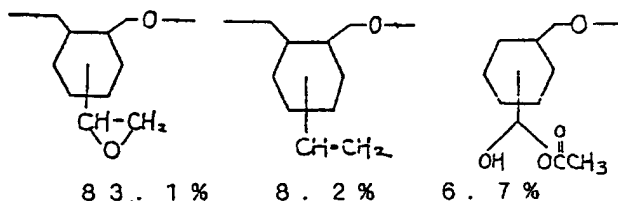
この化合物500gを酢酸エチル250gに溶解して反応器に仕込み、過酢酸172g(ビニル基に対するモル比0.6)を酢酸エチル溶液とし

比較合成例

過酢酸の仕込量を286g(ビニル基に対するモル比1.0)に変えた他は実施例と同様に行ない、下記の構造式を有するエポキシ化合物を得た。



Bの組成は次のとおりである。



応用例

実施例および比較合成例で得たエポキシ化合物とクレゾールノボラック樹脂（群衆化学製PSF-4300）、トリフェニルホスフィンを表1のように配合して溶融混練し、冷却、粉碎してエポキシ樹脂組成物を得た。

さらに70℃100kg/cm²でプレスし30分かけて170℃まで加熱して前硬化、170℃で4時間後硬化し吸水率を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

| | | 比較合成例 | 実施例 |
|--------|-----------------|-------|-------|
| 配 | エポキシ樹脂(部) | 92.5 | 105 |
| | フェノールノボラック樹脂(部) | 57.5 | 45 |
| 合 | トリフェニルホスフィン(部) | 0.75 | 0.75 |
| 吸水率(%) | | 0.280 | 0.210 |

以上のように本発明で得られるエポキシ樹脂は吸水率が改良されていることが明らかである。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社
代理人 弁理士 越 場 隆

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和62年4月21日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第53670号

2. 発明の名称

エポキシ樹脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住 所 大阪府堺市東区1番地

名 称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 久保田 美文

4. 代理人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目8番1号

虎の門三井ビル

ダイセル化学工業株式会社

特許部内

電話(507)3246

(9227) 弁理士 越 場 隆

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

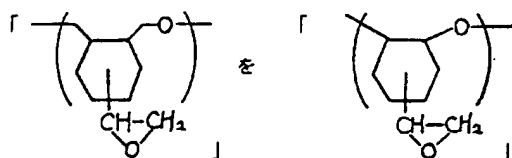
および発明の詳細な説明の欄

62.4.22

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書の第3頁の(1)式



に修正する。

(3) 明細書第3頁下から3行目

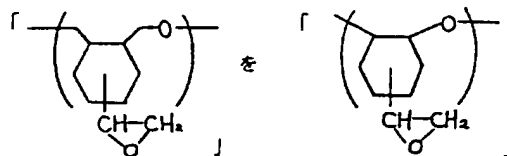
「エノールアミン硬化・・・」

を

「エノールおよびアミン硬化・・・」

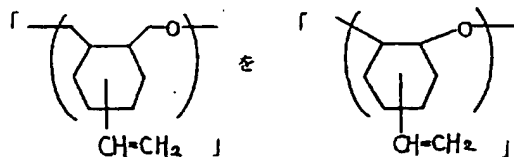
に修正する。

(4) 明細書の第4頁の(1)式



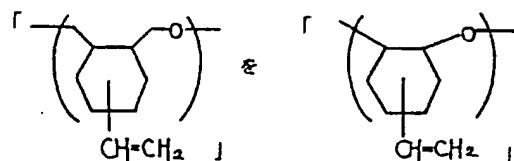
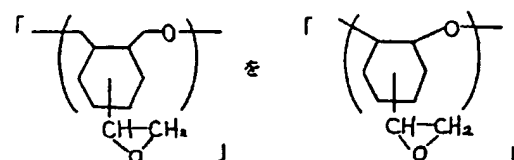
に修正する。

(8) 明細書の第12頁の下から4行目の式



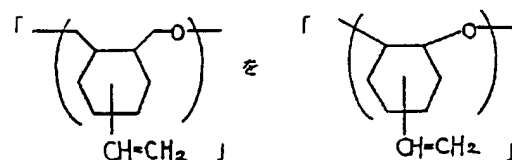
に修正する。

(9) 明細書の第13頁の下から5行目の式



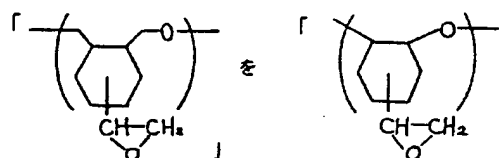
に修正する。

(5) 明細書の第4頁の(11)式



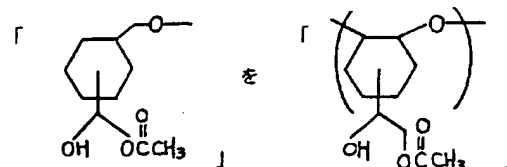
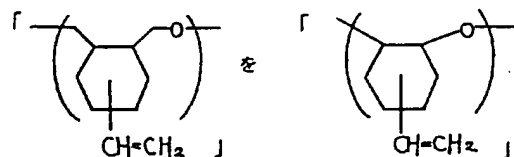
に修正する。

(6) 明細書の第10頁の(1)式



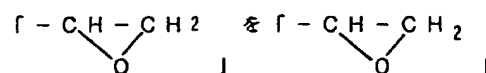
に修正する。

(7) 明細書の第10頁の(11)式



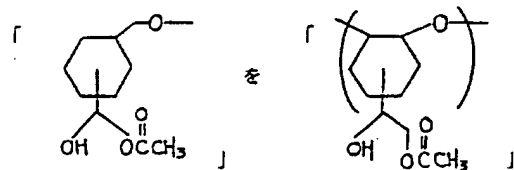
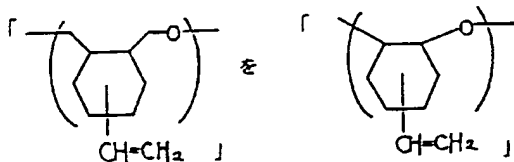
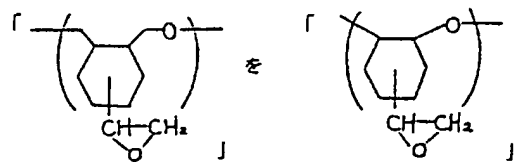
に修正する。

(10) 明細書の第13頁の最下行の式



に修正する。

(11) 明細書の第14頁の下から4行目の式

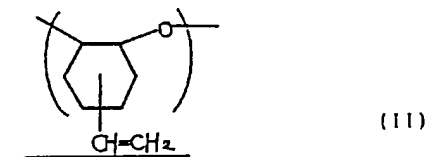
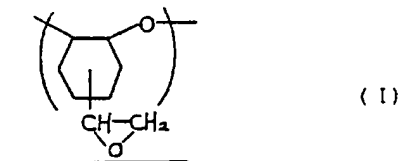


に修正する。

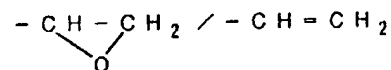
別紙

2. 特許請求の範囲

一分子中に (I) および (II) で表わされる部分構造を有するエポキシ樹脂



において、官能基の比



が平均 1.0 ~ 4.0 であることを特徴とするエポキシ樹脂。